

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-105870

(43)Date of publication of application : 18.04.1990

(51)Int.Cl.

C09D 4/00

C09D 5/00

(21)Application number : 63-257308

(71)Applicant : NIPPON KAYAKU CO LTD

(22)Date of filing : 14.10.1988

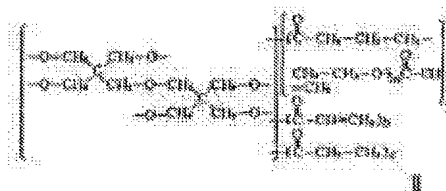
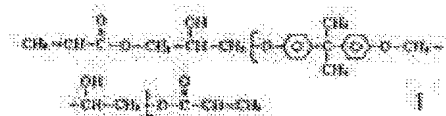
(72)Inventor : OZAKI TORU

(54) ACTINIC RADIATION-CURABLE COATING COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title composition which can be applied in a lowly viscous foam, has a high curing speed, and excels in adhesion to substrate, flexibility, gloss, etc., by using a plurality of specified compounds as essential components.

CONSTITUTION: This composition is prevented from 20-80 pts.wt. compound A of formula I (wherein n is 1-3) and 5-50 pts.wt. compound B of formula II (wherein m is n; a is 0-6; c is 0-3; and a+b+c=6) as essential components and at most 40 pts.wt. compound C of formula III, as an optional component (the total of compounds A, B, C and D is 100 pts.wt.) and at most 40 pts.wt. compound D which is a monomer (e.g., methyl acrylate) or prepolymer (e.g., epoxy acrylate) copolymerizable with compounds A, B and C, at most 10 pts.wt. photoinitiator (e.g., 1-hydroxycyclohexyl phenyl ketone) and at most 150 pts.wt. organic solvent (e.g., methyl ethyl ketone).



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-105870

⑬ Int. Cl.⁵

C 09 D 4/00
5/00

識別記号

PDV
PNW

庁内整理番号

8620-4 J
7038-4 J

⑭ 公開 平成2年(1990)4月18日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 活性エネルギー線硬化性被覆用組成物

⑯ 特 願 昭63-257308

⑰ 出 願 昭63(1988)10月14日

⑱ 発 明 者 尾 崎 徹 埼玉県北葛飾郡鷺宮町桜田3-8
⑲ 出 願 人 日本化薬株式会社 東京都千代田区富士見1丁目11番2号
⑳ 代 理 人 弁理士 竹田 和彦

明 細 書

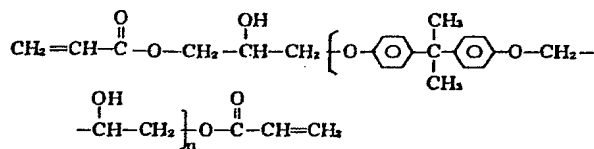
1. 発明の名称

活性エネルギー線硬化性被覆用組成物

2. 特許請求の範囲

A. 構造式Ⅰの化合物 20～80部

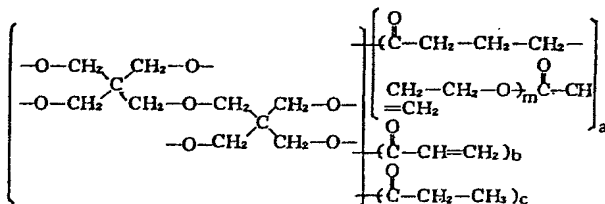
構造式Ⅰ



(式中、nの平均値は1～3である。)

B. 構造式Ⅱの化合物 5～50部

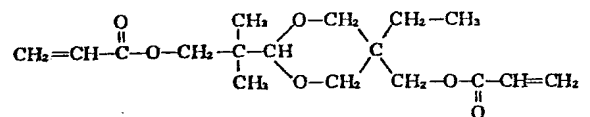
構造式Ⅱ



(式中mの平均値は1～3、aの平均値は0～6、cの平均値は0～3、a+b+c=6である。)

C. 構造式Ⅲの化合物 0～40部

構造式Ⅲ



D. A, B, Cと共重合可能なモノマー又はプレポリマー 0～40部

A+B+C+D=100部とし、これに対して

E. 光重合開始剤 0～10部

F. 有機溶剤 0～150部

よりなることを特徴とする活性エネルギー線硬化性被覆用組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は活性エネルギー線硬化性被覆用組成物に関するものであり、詳しくは低粘度で塗布

し、紫外線もしくは電子線等の照射により極めて短時間に硬化し、基材への密着性および折り曲げ性等の加工性に優れ、光沢の良好な活性エネルギー線硬化性被覆用組成物に関するものである。

(従来の技術)

近年活性エネルギー線による硬化性被覆用組成物の研究はさかんに行われており、その中でも印刷インキ、クリアーワニス、塗料、塗着剤、フォトレジスト等の分野では実用化が進められている。これらはラジカル重合性を有するモノマーおよびプレポリマーと必要に応じて光重合開始剤、有機溶剤、顔料等からなっている。

(発明が解決しようとする課題)

活性エネルギー線硬化性モノマー及びプレポリマーは一般に活性エネルギー線照射により瞬時に硬化するため硬化被膜内に内部応力が生じる。このため、これらの硬化性被覆用組成物を塗布して硬化させたものは折り曲げるとクラックを生じやすく、密着性も悪い。また、高速硬

化させる場合は高速で塗布する必要が生じてくるが、これらのモノマーおよびプレポリマーは一般に粘度が高く、スプレーによる塗布や、グラビア・フレキソ印刷など高速塗工に必要な低粘度化が要求されている。

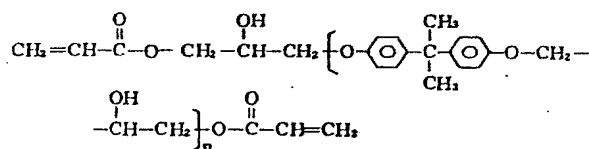
(課題を解決するための手段)

本発明はこれらの欠点を改良すべく鋭意研究の結果、低粘度で塗布できて、硬化速度が速く、基材への密着性、折曲げ性等の加工性に優れ、かつ、光沢の良好な活性エネルギー線硬化性被覆用組成物を発明するに至った。

すなわち本発明は、

A. 構造式 I の化合物 20 ～ 80 部

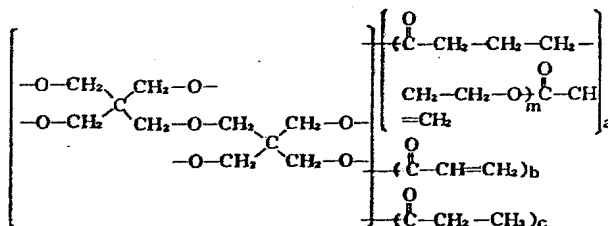
構造式 I



(式中、n の平均値は 1 ～ 3 である。)

B. 構造式 II の化合物 5 ～ 50 部

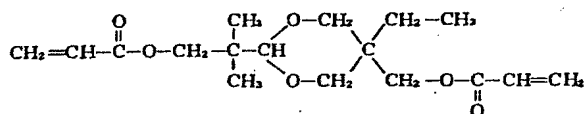
構造式 II



(式中、m の平均値は 1 ～ 3、a の平均値は 0 ～ 6、c の平均値は 0 ～ 3、a + b + c = 6 である。)

C. 構造式 III の化合物 0 ～ 40 部好ましくは 5 ～ 30 部

構造式 III



D. A, B, C と共重合可能なモノマー又はプレポリマー 0 ～ 40 部

A + B + C + D = 100 部とし、これに対して

E. 光重合開始剤 0 ～ 10 部

F. 有機溶剤 0 ～ 150 部

よりなることを特徴とする活性エネルギー線硬化性被覆用組成物である。

A 成分に相当する樹脂としては、ポリエステルアクリレート、ウレタン変性アクリレート、アルキッドアクリレート、エポキシアクリレート等が考えられるが硬化速度が速いこと、密着性が良いこと、光沢が良好で着色の少ないことから、ビスフェノール A-エピクロロヒドリン系エポキシ樹脂のアクリレート化物で分子量が小さく比較均粘度の低い構造式 I の化合物が良い。ここで n が 3 を越えると粘度が高くまた硬化速度が遅くなる。

B 成分としては構造式 II の化合物が硬化速度が速く、光沢が良く、着色もない。構造式 II の b が多い場合は硬化速度が速いが硬いため折り曲げ加工性がやや劣ってくる。構造式 II の a または c を増すことにより柔軟性が良くなる。さ

らに柔らかさを要求される場合は構造式Ⅱの化合物を多くすることにより柔軟性を増すことができる。

Dのその他のモノマー又はブレポリマーを加えることによってA, B, Cだけでは得られない性能を付与することができる。例えば有機溶剤なしで塗工時の粘度を下げたい場合は低粘度モノマーを混ぜるとか、密着性をさらに上げたい場合は密着性の良いブレポリマーまたはモノマーを添加することも可能である。

モノマーとしては例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ドデシルアクリレート、ステアリルアクリレート、ジシクロペンテニルアクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート、イソボルニルアクリレート、アダマンチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレ-

トや、それに対応するメタクリレートなどの単官能モノマーおよびエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、トリシクロデカンジメチロール、シクロヘキサジメタノール、ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物、などのジアルコール、これらのエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ラクトン変性物などと α, β -不飽和カルボン酸とのジエステル、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、メラミンのポリメチロール化合物などのポリオール化合物、これらのエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ラクトン変性物などと α, β -不飽和カルボン酸とのジエステル及びポリエステルなどの多官能モノマーが例示される。

ブレポリマーとしては例えばノボラック型エ

ポキシ樹脂などのポリエポキシ化合物に α, β -不飽和カルボン酸を付加させた化合物(いわゆるエポキシアクリレート)、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどのポリイソシアネート化合物に α, β -不飽和カルボン酸のヒドロキシルアルキルエステルを付加させた化合物(いわゆるウレタンアクリレート)、ポリエステルと α, β -不飽和カルボン酸との縮合物、その他、上記以外のエポキシ樹脂、ポリウレタン、ポリエステル、シリコン樹脂、ポリブタジエン、アルキッド樹脂、フェノール樹脂、石油樹脂等を基材とするアクリレート変性物やメタクリレート変性物などが例示される。

A, B, C, D全部を100部とし、構造式Ⅰの化合物を20~80部、構造式Ⅱの化合物を5~50部、構造式Ⅲの化合物を0~40部、その他の共重合可能なモノマーおよびブレポリマーを0~40部の範囲の組成物が粘度、硬化速度、密着性、折曲げ加工性(硬さ)、光沢等の

性能が良好な樹脂であることを発明した。

本発明は活性エネルギー線を照射することによって硬化する被覆用組成物に関するものであるが、紫外線を照射して硬化させる場合は光重合開始剤を添加しなければならない。その量はA, B, C, D合計100部に対し10部以下、好ましくは2~5部添加する。電子線を照射して硬化させる場合は添加する必要はない。

光重合開始剤としては、公知のどのような光重合開始剤であっても良い。

例えば、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテルなどのベンゾインアルキルエーテル系、2,2-ジエトキシアセトフェノン、4'-フェノキシ-2,2-ジクロロアセトフェノンなどのアセトフェノン系、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、4'-イソプロピル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノンなどのプロピオフェノン系、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン及び2-エチルアントラキ

ノン、2-クロロアントラキノンのアントラキノ系、2-クロロチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントンなどのチオキサントン系光重合開始剤などがあげられる。

本発明の組成物は有機溶剤を添加しても、しなくても良いが、用途によって粘度調整へ密着性の向上のため有機溶剤を使用する。有機溶剤を添加した場合は塗工後熱風乾燥機により除去することが望ましい。そのためには添加量は少ない方がよい。塗工方法によっては、大量の溶剤で希釈する場合もある。A, B, C, D合計の樹脂分100部に対して有機溶剤150部以下を混合する。好ましくは80部以下が良い。有機溶剤の種類としては特に限定はしないが、塗工後熱風乾燥で除去することを考えて溶剤の沸点は70～150℃でできるだけ無害で安全な溶剤が望ましい。例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類等がよく用いら

れる。また他の溶剤も含めて混合溶剤で用いられる場合が多い。

本発明の組成物は必要に応じて顔料、染料、消泡剤、レベリング剤、スリッパ剤、つや消し剤等の添加剤を使用しても良い。

(実施例)

反応生成物 1.

シェル社製品エビコート#828とアクリル酸の反応生成物、アクリル酸とエポキシ基を等量反応したもの。構造式Ⅰの化合物で $\bar{n} = 1$ に相当する。

反応生成物 2.

シェル社製品エビコート#834とアクリル酸の反応生成物、アクリル酸とエポキシ基を等量反応したもの。構造式Ⅰの化合物で $\bar{n} = 2$ に相当する。

反応生成物 3.

シェル社製品エビコート#1004とアクリル酸の反応生成物、アクリル酸とエポキシ基を等量反応したもの。構造式Ⅰの化合物で $\bar{n} = 5$ に相

当する。

B成分は次の物を使用した。

- ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート(構造式Ⅱの $\bar{a} = 0$ 、 $\bar{b} = 6$ 、 $\bar{c} = 0$ に相当する日本化薬(株)製カヤラッドDPHAを使用した)
- カプロラクトン変性ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート(構造式Ⅱの $\bar{m} = 1$ 、 $\bar{a} = 3$ 、 $\bar{b} = 3$ 、 $\bar{c} = 0$ に相当する日本化薬(株)製カヤラッドDPCA-30を使用した)
- カプロラクトン変性ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート(構造式Ⅱの $\bar{m} = 1$ 、 $\bar{a} = 6$ 、 $\bar{b} = 0$ 、 $\bar{c} = 0$ に相当する日本化薬(株)製カヤラッドDPCA-60を使用した)
- カプロラクトン変性ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート(構造式Ⅱの $\bar{m} = 2$ 、 $\bar{a} = 6$ 、 $\bar{b} = 0$ 、 $\bar{c} = 0$ に相当する日本化薬(株)製カヤラッドDPCA 120を使用した)
- アルキル変性ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート(構造式Ⅱの $\bar{a} = 0$ 、 $\bar{b} = 5$ 、

$\bar{c} = 1$ に相当する日本化薬(株)製カヤラッドD-310を使用した。)

- アルキル変性ジベンタエリスリトールトリアクリレート(構造式Ⅱの $\bar{a} = 0$ 、 $\bar{b} = 3$ 、 $\bar{c} = 3$ に相当する日本化薬(株)製カヤラッドD-330を使用した。)

C成分は次のものを使用した。

- ~~ネオペンチルグリコール~~ ^{ヒドロビバツルアルデヒド}変性トリメチロールプロパンジアクリレート(構造式Ⅲの化合物、日本化薬(株)製カヤラッドR-604を使用した。)

モノマーとしては次のものを使用した。

- トリメチロールプロパントリアクリレート(日本化薬(株)製カヤラッドTMPTAを使用した。)

光重合開始剤は1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(チバガイギー社製イルガキュア-184を使用した。)

溶剤は代表例としてメチルエチルケトン(略してMEK)を使用した。

評価方法

×が不良

△は○と×の間

水性インキを塗布した紙に表-1の組成物をグラビア印刷機で塗布し、80℃熱風乾燥機で10秒乾燥する。これを紫外線照射機のメタルハライド80W電球、距離10cm、速度15m/分で硬化させた。

表-1のうち実験No.12だけは電子線3Mradで硬化させた。

粘度はグラビア印刷機で塗布しやすさで判定した。硬化速度は上記条件で硬化後表面のタックの有無で判定した。

光沢は硬化後の光沢を目視で判定した。

硬さは硬化後紙を折り曲げ樹脂部分のひび割れで判定した。

密着性は硬化後表面にセロテープを付けて引きはがし下地の紙からはがれた場合は○、被覆した樹脂だけがはがれた場合は×とし、△はその中間である。

評価結果は表-1のようになった。

○が良好

表-1

実験番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
反応生成物1	20	70	60	60	60	60	60	40	90			60
2										50		
3											40	
組成(重量部)												
DPHA		10										
DPCA-30			20					30		20	40	20
DPCA-60	50			20					5			
DPCA-120					20							
D-310						20						
D-330							20					
R-604			20	20	20	20		30	5	30	20	20
TMPTA	30	20					20					
イルガキュア-184	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	0
MEK	10	70	70	70	70	70	70	70	150	150	150	70
評価												
粘度	△	○	○	○	○	○	○	○	△	△	×	○
硬化速度	○	○	○	○	△	○	△	○	△	○	△	○
光沢	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○
硬さ	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
密着性	○	○	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○
総合評価	△	○	○	○	△	○	○	○	△	○	×	○

(発 明 の 効 果)

本発明の活性エネルギー線硬化性被覆用組成物を使用することにより、低粘度化ができ高速塗工ができ、紫外線または電子線を照射することにより高速で硬化し作業性が大巾に向上した。さらに得られた被覆物は密着性がよく柔軟性も良く、特に光沢の優れた製品が得られた。

特許出願人 日本化薬株式会社